Untersuchungen über die mechanisch-technologischen Eigenschaften und den Zerfall von Hochofenschlacken.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Rathke

aus Magdeburg.

Referent:
Prof. E. Diepschlag.

Korreferent:
Prof. Dr. B. Neumann.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1930.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn Professor E. Diepschlag, Direktor des Eisenhüttenmännischen Institutes der Technischen Hochschule Breslau, spreche ich für seine Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen ergebensten Dank aus.

Inhaltsübersicht:

Seite

Einleitung 5

I. Untersuchungen über die mechanisch-technologischen Eigenschaften von Hochofenschlacken 6

A) Herstellung der Versuchskörper 6

B) Ausführung der Versuche und Ergebnisse 9

C) Besprechung der Versuchsergebnisse 11

D) Zusammenfassung 15

II. Untersuchungen über den Zerfall von Hochofenschlacke . 15

1. Theoretisches 16

2. Versuchsanordnung 19

3. Versuche und Ergebnisse 20

4. Besprechung der Versuchsergebnisse 22

5. Zusammenfassung 24

EINLEITUNG.

Für die mechanisch-technologischen Eigenschaften von Hochofenstückschlacken sind eine Reihe von Faktoren maßgebend, von denen die wichtigsten sind:

Kristalline oder glasige Beschaffenheit der Schlacke,
Art der auskristallisierten Mineralbestandteile,
Größe der Kristalle,
Dichtigkeit oder Porosität der Schlacken.

Gemäß den „Richtlinien für die Herstellung und Lieferung von Hochofenschlacken als Straßenbaustoff"[1]) sind Schlacken mit glasigem und schaumig-porösem Gefüge bei der Lieferung auszuhalten und nur solche von dichtem, kristallinem Aussehen zu verwenden. Von den genannten Faktoren sind also für die praktische Verwendung nur die Art und Größe der Kristalle insofern von Bedeutung, als sie Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften hervorrufen können. Da eine verschieden lange Abkühlungszeit, beziehungsweise Temperungsdauer, unterschiedliche Kristallgrößen bewirkt, so ist der Regelung der Abkühlungsgeschwindigkeit eine gewisse Bedeutung beizumessen, um eine für die mechanischen Eigenschaften günstige Korngröße zu erzielen. Für die Art der sich ausscheidenden Mineralien ist die chemische Zusammensetzung der Schlackenschmelze bestimmend.

Bisherige Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften von Stückschlacken ließen erhebliche Schwankungen in den Versuchswerten erkennen, vor allem in der Druckfestigkeit.[2]) Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der verschiedenen Abkühlungszeit der untersuchten Proben, deren Dauer nicht bekannt war. Ueber die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung wurde bisher ermittelt, daß heller gefärbte Schlacken geringere Festigkeiten haben sollen, als die dunkel gefärbten.[3])

Wenn man auch bei Schlackenuntersuchungen mit erheblichen Streuungen in den Versuchswerten rechnen muß, so erschien doch ein Versuch lohnend, die mechanisch-technologischen Eigenschaften von Hochofenschlacken zu untersuchen, die unter einheitlichen oder bekannten Bedingungen aus dem Schmelzfluß abgekühlt worden waren,

[1]) St. u. E., 48 (1928) S. 588.
[2]) A. Guttmann: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1 (1927), Heft 5, S. 344. (Gruppe A: Schlackenausschuß), Nr. 11.
[3]) H. Burchartz: Stahl u. Eisen 41 (1921), S. 472.

um die Einflüsse verschiedener Abkühlungszeit und eventuell der chemischen Zusammensetzung deutlich machen zu können. Dieser Versuch ist im ersten Teil der vorliegenden Arbeit unternommen worden.

Der zweite Teil dieser Arbeit liefert einen Beitrag zur Frage des Schlackenzerfalls, er beschäftigt sich mit der Zerfallsursache magnesiareicher Schlacken.

I. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MECHANISCH-TECHNOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN.[4])

A) Herstellung der Versuchskörper.

Die Herstellung von Probekörpern, deren Abkühlungszeit bekannt war, erfolgte zunächst durch Einschmelzen von Hochofenstückschlacke aus verschiedenen Hochofenwerken.

Die Bezeichnung, Art, Herkunft, Bruchflächenbeschaffenheit und chemische Zusammensetzung dieser Schlacken ist aus Zahlentafel 1 zu ersehen. Die Schlacken A bis E waren beständige Schlacken von etwa 3—7 cm Größe (Kleinschlag), die Schlacke F stammte aus dem zerfallenen Kern eines Schlackenklotzes von ungefähr 3 m^3 Inhalt und bestand teils aus feinem Schlackenmehl, teils aus gröberen Stücken bis zu etwa Erbsengröße. Das schaumige Gefüge der Schlacken A und B konnte im Gegensatz zu den Anforderungen der „Richtlinien" hier in Kauf genommen werden, da die Schlacken umgeschmolzen wurden.

Zahlentafel 1.

Herkunft, Art, Bruchflächenbeschaffenheit und chemische Zusammensetzung der zum Einschmelzen benutzten Schlacken.

Bez. der Schlacke	Herkunft	Art	Bruchflächenbeschaffenheit			Chemische Zusammensetzung							
			Gefüge	Bruch	Farbe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe	Mn	S	P_2O_5
A	Ober-schlesien	Stahl-roheisen-schlacke	schwammig-porig-fest, kristallin	unregel-mäßig	bräunlich grau	32,2	9,7	37,4	15,7	2,6	2,1	1,2	Sp.
B	"	Gießerei-roheisen-schlacke	"	"	"	37,3	8,1	35,6	13,4	1,0	4,3	1,25	"
C	Saar-gebiet	Thomas-roheisen-schlacke	gleich-förmig, glasig	"	grünlich	32,6	16,4	41,2	3,2	1,6	2,9	0,9	0,08
D	"	"	gleichförmig, feinkristal-lin, fest	"	bräunlich grau	31,9	16,2	43,0	2,9	1,7	2,4	0,9	0,09
E	"	"	gleichf., fein-kristallin, teils dicht, teils porig,	"	"	30,1	16,0	44,9	3,5	1,4	1,8	0,9	0,14
F	Ruhrgebiet	"	⟨zerfallen⟩	"	grau	31,3	14,1	44,4	5,6	0,9	1,3	1,74	0,04

[4]) Die Untersuchungen wurden zum Teil mit Mitteln des Reichsverkehrsministeriums durchgeführt.

Das Einschmelzen geschah in einem Krupp'schen Kryptol-Widerstandsofen in Graphittiegeln von etwa 6 kg Fassungsvermögen. Die Gießtemperaturen schwankten zwischen 1350 und 1400° C und wurden optisch gemessen. Die flüssigen Schlacken wurden zu Probewürfeln von 4 cm Kantenlänge vergossen. Nach Vorversuchen ergab sich, daß das Gießen in vorgewärmten Sandformen einwandfrei kristallisierte Probekörper lieferte. Eine Sandform ist in Abb. 1

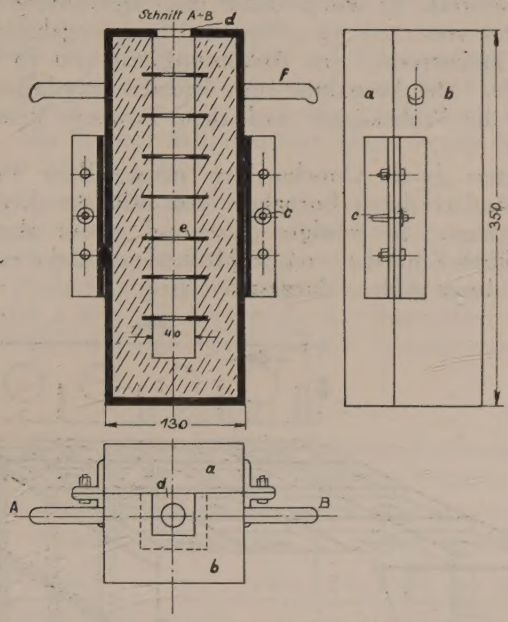

Abb. 1. Sandform zum Vergießen der umgeschmolzenen Schlacken.

dargestellt. Sie bestand aus einem zweiteiligen Formkasten aus verschweißtem Flußeisenblech, dessen beide Teile a und b durch zwei Führungsstifte c aufeinandergepaßt und mit vier Schrauben fest zusammengeschraubt werden konnten. Teil b hatte an der einen Schmalseite eine viereckige Oeffnung d zum Eingießen der Schlacke. Mit Hilfe eines prismatischen Holzmodells und einiger Holzwürfel von 4 cm Kantenlänge wurden sieben Hohlwürfel hergestellt, die durch miteingeformte gelochte Bleche e von 1 mm Stärke in der Längsrichtung getrennt waren. Vor dem Gießen wurden die Formen eine Stunde in einem auf 800° gebrachten Gasofen vorgewärmt. Die Handhabung der Kästen erfolgte mit Hilfe einer eisernen Gabel, die an den Bügeln f angriff.

Die Abkühlungszeit der so gegossenen Probekörper bis auf 200° betrug etwa 3 Stunden. Nach völligem Erkalten wurde der Formsand aus den Formen gestoßen, die einzelnen Schlackenwürfel durch einen leichten Schlag auf die Sprengbleche voneinander getrennt und ihre Flächen durch Abschleifen geebnet.

Da es bei diesen verhältnismäßig kleinen Schlackenmengen nicht möglich war, eine längere Abkühlungszeit zu erzielen, so wurde ein Teil der so hergestellten Probewürfel in einem elektrisch geheizten Kryptolmuffelofen längere Zeit bei höheren Temperaturen getempert. Durch Vorversuche war an Hand von Dünnschliffen festgestellt worden, daß bei einem mehrstündigen Erhitzen auf 1200° C Entglasung noch vorhandener glasiger Teile verbunden mit Sammelkristallisation eintrat. Es wurde daher nach vierstündigem Anheizen eine Temperatur von 1200° C 10 Stunden lang eingehalten und nach Abstellen des Heizstromes eine Abkühlungszeit von 18 Stunden bis auf 200° erzielt. Mit Ausnahme einer leichten Oxydation der Oberfläche zeigten die Probekörper nach dem Tempern keine Veränderungen.

Außer diesen durch Umschmelzen hergestellten Probekörpern wurden noch andere durch Entnahme von Schlacke direkt aus dem Hochofen gegossen. Es erfolgte dieses auf einem oberschlesischen Hüttenwerk durch Einlassen von Stahlroheisenschlacke in eine Blechform, wie sie durch Abb. 2 dargestellt wird.

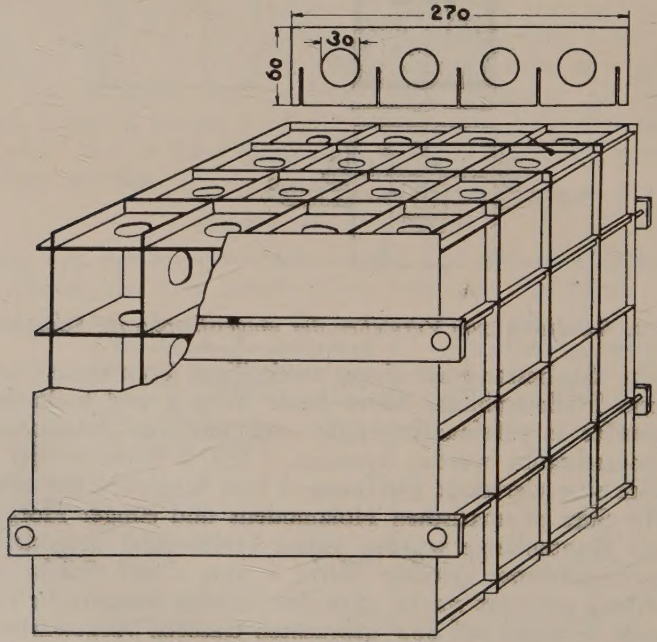

Abb. 2. Blechform zum Vergießen der Schlacken aus dem Hochofen.

Durch Ineinandersetzen einer Reihe von gelochten und bis zur Mitte eingekerbten Blechstreifen von 2 mm Stärke (s. Abb. 2, oben) wurden quadratische Rahmen hergestellt, von denen je vier mit Hilfe von Flach- und Rundeisenstücken zu einem käfigartigen Kasten zusammengesetzt wurden, der 64 würfelförmige Hohlräume von 6 cm

Kantenlänge enthielt (s. Abb. 2, unten). Die einzelnen Rahmen waren durch ungelochte quadratische Blechplatten voneinander getrennt, ihre Seitenwände hatten ebenfalls keine Löcher, nur unten und oben waren solche vorhanden. Um ein Festbrennen der Schlacke zu verhindern, wurden die Kästen, im ganzen vier Stück, mehrmals in dünne Kalkmilch getaucht und getrocknet.

Mit Hilfe eines solchen Kastens konnten 64 Schlackenwürfel von 6 cm Kantenlänge gegossen werden. Um verschieden schnell abgekühlte Proben zu erhalten, wurde um die einzelnen Kästen eine Schlackenschicht verschiedener Stärke als Wärmeschutz gegossen. Zur Feststellung der Abkühlungszeit wurde in die Mitte eines jeden Kastens ein durch ein starkes Eisenrohr geschütztes Thermoelement eingeführt. Die flüssige Schlacke trat unten in die Kästen ein und füllte sie zum Schluß ganz.

Leider war es aus betrieblichen Gründen nicht möglich, alle vier Formen auf einmal und aus demselben Schlackenabstich zu gießen. Hierdurch sind gewisse Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Probewürfel der verschiedenen Formen zu verzeichnen. In Zahlentafel 2 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse sowie die Abkühlungszeiten der mit I bis IV bezeichneten Probekörper angegeben.

Zahlentafel 2.

Bezeichnung, Abkühlungszeit, Bruchflächenbeschaffenheit und chemische Zusammensetzung der aus dem Hochofen vergossenen Schlacken.

Bezeichnung	Abkühlungszeit in Std. bis auf 200°	Bruchflächenbeschaffenheit			Chemische Zusammensetzung						
		Gefüge	Bruch	Farbe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe	Mn	S
I	40	schwammig-porig, fest, kristallin	unregelmäßig	grau	33,05	8,62	39,85	13,78	0,76	1,86	1,71
II	33	„	„	„	35,65	9,37	36,22	11,53	0,68	2,81	1,95
III	28	„	„	„	32,15	9,33	40,27	13,41	0,84	1,71	1,90
IV	14	„	„	„	32,40	9,70	40,35	13,49	0,55	1,73	1,82

B) Ausführung der Versuche und Ergebnisse.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Schlackenwürfel wurden auf folgende Eigenschaften untersucht:

1. Raumgewicht, spezifisches Gewicht, Dichtigkeitsgrad (DIN. DVM. 2102.)
2. Wasseraufnahme (DIN. DVM. 2103.)
3. Frostbeständigkeit (DIN. DVM. 2104.)
4. Druckfestigkeit (DIN. DVM. 2105.)
5. Kantenfestigkeit
6. Schlagfestigkeit.

Die Ausführung der Untersuchungen 1—5 geschah nach den „Vorschriften für die Prüfung von natürlichen Gesteinen im Straßenbau“.[5]) Die Untersuchung auf Schlagfestigkeit erfolgte in folgender Weise:

Zur Ausführung der Prüfung stand ein Fallwerk zur Verfügung, wie es Abb. 3 zeigt. Der Fallbär bestand aus einer Stahlstange a

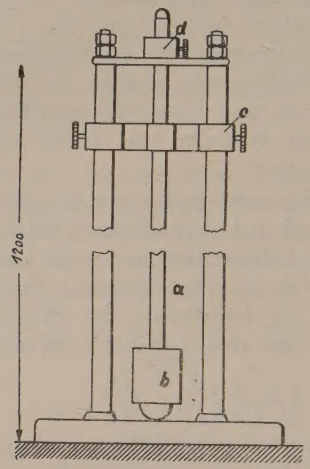

Abb. 3. Fallwerk zur Prüfung auf Schlagfestigkeit.

von 8 mm ∅ und 1200 mm Länge, an derem unteren Ende ein Gewicht b saß, dessen Unterseite in eine Halbkugel von 200 mm Halbmesser aus gehärtetem Stahl ausgebildet war. Das Gewicht des Fallbären betrug 2 kg. Die Stahlstange wurde zur Führung durch einen verstellbaren Halter c geführt und konnte durch Lösen einer Klemmschraube d zum Herunterfallen gebracht werden.

Bei der Bestimmung der Schlagfestigkeit der Würfel von 4 cm Kantenlänge wurde der erste Schlag aus 0,1 m Höhe ausgeführt, der zweite aus 0,2 m, der dritte aus 0,3 m Höhe und so fort, bis der Bruch eintrat. Bei den Würfeln von 6 cm Kantenlänge wurde die Anzahl der Schläge aus 0,75 m Höhe bestimmt, die zum Bruche erforderlich waren. Die gesamte Schlagarbeit wurde auf 1 cm^3 Rauminhalt der Probe bezogen.

Die Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse sind in den Abbildungen 4—7 dargestellt, indem die Schlackensorten auf der Abszissenachse nacheinander aufgetragen und die dazugehörigen Werte auf den Ordinaten geradlinig verbunden wurden.

[5]) Mitt. d. Studiengesellschaft für Automobilstraßenbau, Heft 13 vom 31. Dezember 1929.

C) Besprechung der Versuchsergebnisse.

Sämtliche untersuchten Probewürfel waren raumbeständig und zerfielen auch bei der Wasserlagerung nicht. Die mitgeteilten Versuchswerte sind natürlich nicht so aufzufassen, als ob sie die bei Hochofenschlacken erreichbaren Höchstwerte darstellen. In manchen Fällen entsprachen die Probekörper nicht den Qualitätsanforderungen der „Richtlinien" für Hochofenschlacke (Mindestdruckfestigkeit: 1200 kg/cm², Wasseraufnahme: höchstens 3%, Abrieb bei der Bestimmung der Kantenfestigkeit bei würfelförmigem Probematerial: höchstens 10%). Dies hat bei den Probekörpern von 4 cm Kantenlänge seinen Grund in der verhältnismäßig kurzen Abkühlungszeit, die im Laboratorium nicht länger ausgedehnt werden konnte. Bei den Würfeln von 6 cm Kantenlänge war die Schlacke so wenig dicht ausgefallen, daß sie nicht den Anforderungen der „Richtlinien" entsprach. Nichtsdestoweniger lassen sich aus den Versuchszahlen einige Schlüsse auf den Einfluß von Abkühlungszeit und chemischer Zusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften ziehen.

Es seien zunächst die Ergebnisse der Schlacken A bis F erläutert. Ein Vergleich der Werte des Raumgewichts und des Dichtigkeitsgrades (Abb. 4) mit Werten aus dem Schrifttum[6]) [7]) [8]) zeigt die ver-

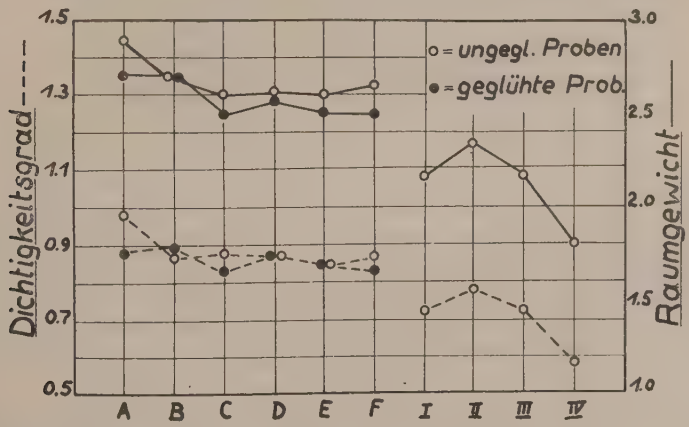

Abb. 4. Mittelwerte der Prüfung auf Raumgewicht und Dichtigkeitsgrad.

hältnismäßig große Dichtigkeit der gegossenen Schlackenwürfel. Ein Einfluß der Glühbehandlung auf das Raumgewicht der Probekörper ist im allgemeinen infolge der Streuungen in den Versuchswerten nicht eindeutig zu ersehen. Allenfalls kann man bei den Schlacken

[6]) Guttmann: Die Verwendung der Hochofenschlacke im Baugewerbe (Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1919), S. 127.

[7]) Burchartz: a.a.O.

[8]) Burchartz u. Saenger: Archiv für das Eisenhüttenwesen 1 (1927), S. 179 (Gruppe A: Schlackenausschuß 7).

A und F ein Sinken des Raumgewichtes feststellen, wahrscheinlich infolge von Rißbildung oder Treiben beim Glühen; äußerlich war nichts festzustellen.

Die Wasseraufnahme (Abb. 5) war infolge der guten Dichtigkeit nur gering. Im allgemeinen war sie um so größer, je geringer der Dichtigkeitsgrad war.

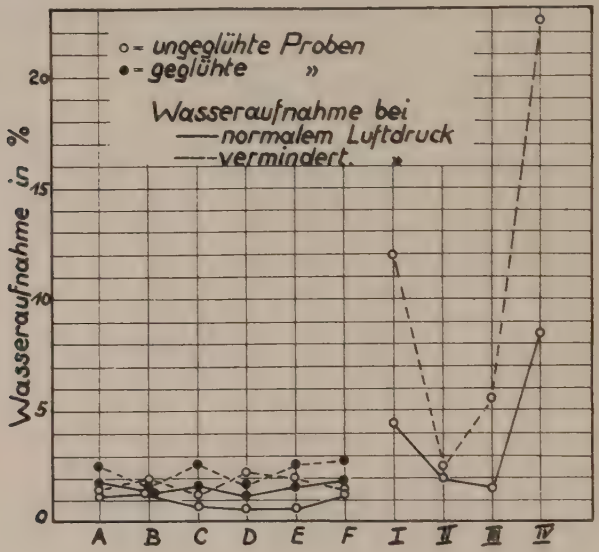

Abb. 5. Mittelwerte der Prüfung auf Wasseraufnahme.

Die Frostbeständigkeit (von der Darstellung der Einzelwerte konnte Abstand genommen werden) war bei allen Schlacken A bis F gut, nur bildete A im ungeglühten Zustand eine Ausnahme, da über die Hälfte der Proben trotz geringer Wasseraufnahme Zerstörungserscheinungen zeigten. Wahrscheinlich waren noch unausgelöste Gußspannungen in den Probekörpern, die durch den Frost verstärkt wurden und zu Rißbildungen führten.

Die Druckfestigkeiten (Abb. 6) wiesen erhebliche Unterschiede auf, sowohl hinsichtlich der Sorten als auch der einzelnen Bestimmungen. Burchartz fand Druckfestigkeitswerte von 768 bis 2414 kg/cm². Trotzdem er die Probewürfel aus einheitlichen Klötzen herausgeschnitten hatte, waren die Streuungen der einzelnen Bestimmungen ebenfalls so groß, wie die bei den vorliegenden Versuchen.

Die größte Druckfestigkeit zeigte Schlacke B, der Mittelwert aus fünf Versuchen im geglühten Zustande ergab 1930 kg/cm². Nach Burchartz sollen heller gefärbte Schlacken wesentlich geringere Festigkeiten haben, als die dunkel gefärbten, und die weniger festen durchschnittlich geringeren Eisen- und Mangangehalt aufweisen, als die mit hoher Festigkeit. Bei der Betrachtung der chemischen Zusammen-

setzung der von Burchartz untersuchten Schlacken fällt auf, daß die hellere Färbung nicht wie gewöhnlich durch höhere Kalkgehalte hervorgerufen wird. Vielmehr weisen gerade umgekehrt die dunklen höheren Kalkgehalt verbunden mit niederem Kieselsäuregehalt auf, so daß die dunkle Färbung wahrscheinlich durch höheren Eisenoxydulgehalt hervorgerufen wird. Leider wird mit diesem der Tonerde- und

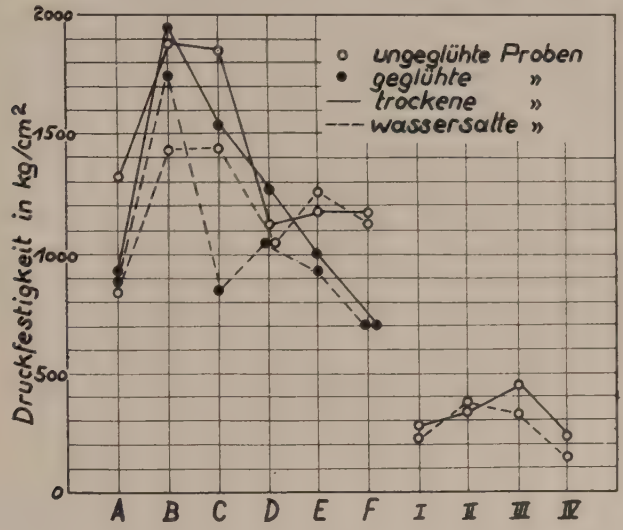

Abb. 6. Mittelwerte der Prüfung auf Druckfestigkeit.

Manganoxydulgehalt summiert angegeben, so daß man nicht erkennen kann, wie hoch in jedem Falle der Eisenoxydul- und Manganoxydulgehalt ist. Allgemein bleibt zu erwarten, daß die Festigkeiten steigen, je saurer die Schlacken sind. Dies kann man aus der hohen Festigkeit der Mansfelder Kupferschlackensteine schließen, die im Mittel 2950 kg cm² beträgt[9]) und kaum von einer Hochofenschlacke erreicht wird. (Die Mansfelder Schlacken haben einen Kieselsäuregehalt von 47 bis 50% und einen Kalkgehalt von 14 bis 20%.) Möglicherweise liegt auch hierin der Grund, daß Schlacke B den höchsten Wert der Druckfestigkeit erreichte, da sie ebenfalls den größten Kieselsäure- und kleinsten Kalkgehalt von allen untersuchten Schlacken hatte.

Ein Einfluß der Glühbehandlung ließ sich nur bei den Schlacken A und F feststellen. Die Verminderung der Druckfestigkeit ist wohl auf die gleichen Ursachen zurückzuführen, wie sie bei der Besprechung des Raumgewichtes angegeben wurden.

Die Druckfestigkeit im wassersatten Zustand (nach der Frostbehandlung) war bei fast allen Schlacken niedriger als die im trockenen Zustand, da durch das wechselnde Gefrieren und Auftauen eine allmählich fortschreitende Zermürbung eingetreten war.

[9]) Guttmann: Die Verwendung usw., a.a.O., S. 107.

Die Ergebnisse der Kantenfestigkeit (s. Abb. 7) der Schlacken A bis F zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Die Schlacke B mit der größten Druckfestigkeit hatte den geringsten Abrieb von 3,8 bzw. 4,3 %.

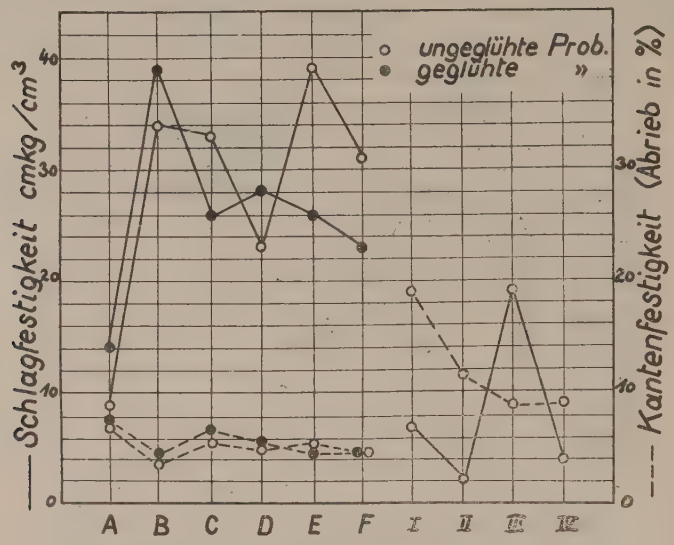

Abb. 7. Mittelwerte der Prüfung auf Kanten- und Schlagfestigkeit.

Die Prüfung auf Schlagfestigkeit ergab ebenfalls keine einheitlichen Unterschiede durch die Glühbehandlung. Die Streuungen in den Versuchswerten waren bei dieser Prüfung ziemlich groß. Die Schlacke B zeigte auch hier die höchsten Festigkeitswerte (39 cmkg pro cm³).

Infolge des verschiedenen Gasgehaltes der Schlacke beim Abstich aus dem Hochofen fielen das Raumgewicht und demzufolge der Dichtigkeitsgrad der Proben I bis IV so verschieden aus, daß durch verschiedene Abkühlungszeiten hervorgerufene Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften nur teilweise zum Ausdruck kamen. Miteinander vergleichbar sind nur die Schlacken II und III, die besten Festigkeitswerte zeigte Schlacke III. Die Unterschiede in der Druckfestigkeit und Kantenfestigkeit zwischen diesen beiden waren nicht sehr groß, doch lag die Schlagfestigkeit bei Schlacke III bedeutend höher als bei II (19 gegen 2 cmkg/cm³). Sieht man von den Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung ab, so scheint der Unterschied durch die verschiedene Abkühlungszeit bewirkt zu sein. In der Tat zeigte die Untersuchung des Gefüges im Dünnschliff bei Schlacke II einheitlich große, schön ausgebildete Kristalle, während III bei gleicher Vergrößerung viele kleine Kriställchen neben vereinzelten größeren und etwas Glas hatte. Im letzteren Falle ergab sich eine äußerst innige Verzahnung der einzelnen Gefügebestandteile, woraus die höhere Schlagfestigkeit resultierte. Da eine solche

Eigenschaft für die Verwendung der Schlacken im Baugewerbe besonders wertvoll ist, erscheint es erstrebenswert, die im Betrieb anfallenden Schlackenblöcke nicht zu langsam abkühlen zu lassen, um eine grobkristalline Ausbildung der Schlackenminerale zu vermeiden.

D) Zusammenfassung.

Trotz einheitlicher Herstellung von Probekörpern verschiedener Schlackensorten konnten die Versuchsfehler nicht so sehr verringert werden, daß eine unterschiedliche Abkühlungszeit sich eindeutig auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften auswirkte. Desgleichen konnte keine Abhängigkeit der Eigenschaften der einzelnen Schlackensorten von der chemischen Zusammensetzung festgestellt werden, doch scheint der Schluß berechtigt zu sein, daß den sauren Schlackensorten die besten mechanischen Eigenschaften zugeteilt sind.

Die Untersuchung von Probekörpern, die aus verschieden schnell abgekühlter Schlacke aus dem Hochofen bestanden, ließ erkennen, daß zur Erzielung einer hohen Schlagfestigkeit die Abkühlungszeit so zu bemessen ist, daß die Ausbildung der Minerale zu groben Kristallen möglichst vermieden wird.

II. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN ZERFALL VON HOCHOFENSCHLACKE.

Für den Zerfall der Hochofenschlacke gibt es heute zwei Erklärungen, nämlich den Zerfall infolge der Anwesenheit von Bikalziumsilikat (Kalkzerfall) und den Zerfall durch zu hohen Eisengehalt (Eisenzerfall). Durch die von Guttmann[10]) ausgearbeiteten Prüfungsmethoden mit Hilfe der Analysenquarzlampe und der Wasserlagerung lassen sich beständige Hochofenschlacken von unbeständigen einwandfrei unterscheiden.

Indessen ist der Zerfall von Hochofenschlacke auf chemischer Grundlage durch zu hohen Eisengehalt bisher noch nicht direkt nachgewiesen worden. In welcher Form das Eisen in der Zerfallsschlacke enthalten ist, ist sehr unbestimmt. Man könnte sich eventuell vorstellen, daß noch in der aus dem Ofen fließenden Schlacke durch gelöste Gase aus der Hochofenatmosphäre irgendwelche Reduktionsvorgänge stattfinden könnten, durch die metallisches Eisen als äußerst fein verteilter Eisenschwamm entsteht, der nach dem Erkalten der Schlacke durch feuchte Luft zu Eisensauerstoffverbindungen oxydiert wird und den Zerfall verursacht.

Nichtsdestoweniger erscheint diese Erklärung der Zerfallsursache bisher unbestimmt, zumal nach den Angaben der Praxis die von Guttmann auf Grund statistischer Erhebungen festgesetzte Höchst- und Niedrigstgrenze des Eisengehaltes bei Zerfallsschlacken nicht immer mit den Beobachtungen im Betrieb übereinstimmt. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob nicht in manchen Fällen, wo Eisenzerfall vermutet wird, der Zerfall der Hochofenschlacken ebenfalls

[10]) Guttmann: St. u. E. 46 (1926), S. 1423/28 u. 1481. — St. u. E. 47 (1927), S. 1047/8.

auf die Anwesenheit und Modifikationsänderung von Bikalziumsilikat zurückzuführen sei. Diese Untersuchungen sind im folgenden dargestellt:

1. Theoretisches. Die Anwendung der Analysenquarzlampe zur Unterscheidung unbeständiger von beständigen Schlacken hat sich bei den Hochofenschlacken des rheinisch-westfälischen Gebietes gut bewährt, während das Verfahren bei den Schlacken des oberschlesischen Gebietes versagte. Es zeigten sich keinerlei Lumineszenzerscheinungen bei unbeständigen Schlacken. Da in Oberschlesien im Hochofenmöller Dolomit gesetzt wird, weicht die chemische Zusammensetzung dieser Schlacken infolge eines Magnesiagehaltes von über 10% von der der rheinisch-westfälischen Schlacken wesentlich ab. Da somit auch die Ausscheidung anderer Minerale bedingt wird, glaubte man, das Fehlen von Lumineszenzerscheinungen bei zerfallenen oberschlesischen Schlacken darauf zurückzuführen, daß in ihnen kein Bikalziumsilikat enthalten sei und aus diesem Grunde Eisenzerfall vorliege.

Unsere Kenntnisse von den Ausscheidungsfolgen der Schlackenminerale sind sehr gering. Es handelt sich hierbei um ein Vielstoffsystem mit den Komponenten CaO, SiO_2 Al_2O_3, MgO, FeO, MnO, S. Im allgemeinen ist man über das Studium der binären und ternären Teilsysteme nicht hinausgekommen; von den quaternären ist das System SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO von R. S. McCaffery und J. F. Oesterle[11]) in den Kreis der Untersuchungen über die Konstitution der Hochofenschlacken mit einbezogen worden. Aus Gründen einer übersichtlichen Darstellung benutzen die Verfasser ein Raummodell in Form eines gleichseitigen Tetraeders.[12])

Auf Grund dieses Raummodells haben R. S. McCaffery, J. F. Oesterle und L. Schapiro[13]) ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, aus der chemischen Analyse einer Schlacke die einzelnen in ihr vorhandenen Mineralien ihrer Menge nach in Prozenten zu berechnen. Ihre zusammengestellten Rechnungsergebnisse zeigen, daß bei manchen Schlachen schon die Aenderung eines Bestandteiles um nur 1% eine ganz erhebliche Verschiebung in dem Gehalt an einzelnen Mineralien herbeiführen kann. Dies wird besonders dann eintreten, wenn die Schlacke infolge ihrer besonderen chemischen Zusammensetzung in einem sehr kleinen Gebiet eines Minerals in jenem Vierstoffsystem liegt.

Dieses Berechnungsverfahren kann allerdings nicht den Anspruch erheben, der Wirklichkeit vollständig gerecht zu werden, da es unter verschiedenen Annahmen entwickelt worden ist. Indessen kann man seine Ergebnisse als eine weitgehende Annäherung an die Verhältnisse im Vielstoffsystem der Hochofenschlacken ansehen. Das

[11]) Year-Book, Am. Iron Steel Inst. (1924), S. 208/307. — Vergl. St. u. E. 45 (1925), S. 592/4.
[12]) Vergl. St. u. E. 45 (1925), S. 593.
[13]) Am. Inst. Min. Met. Engs. Techn. Publ. Nr. 19 (1927). — Vergl. St. u. E. 47 (1927), S. 508/9.

Tetraedermodell stellt ebenfalls in großer Annäherung die Gebiete der Mineralien dar, die auch im Vielstoffsystem primär zur Ausscheidung gelangen würden. Es fragt sich nun, welche Schlüsse man hieraus auf die Zerfallsneigung von Schlacken ziehen kann. In diesem Falle kommt es nur darauf an, aus der Lage dieser Gebiete zu veranschaulichen, daß auch bei höheren Magnesiagehalten in den Schlacken Bikalziumsilikat auskristallisieren kann.

Legt man nämlich durch das Raummodell parallel zu der Tetraederfläche SiO_2—CaO—Al_2O_3 Schnittebenen, die steigenden MgO-Gehalten entsprechen (Abb. 8), so sieht man, daß die Schnittfläche

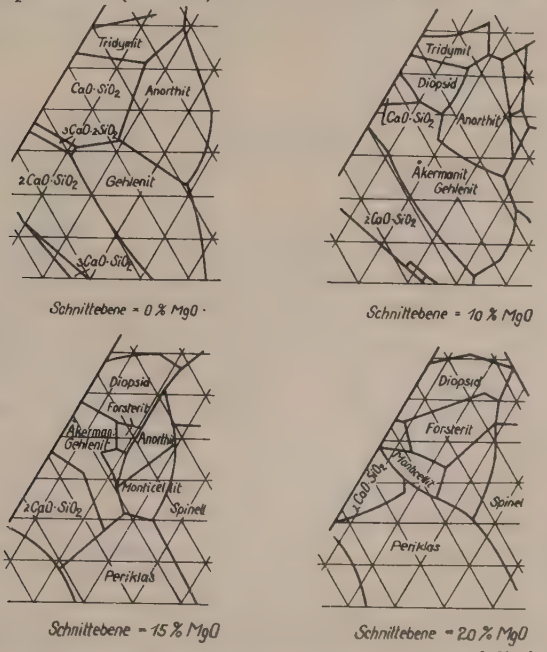

Abb. 8. Darstellung von Schnitten durch das Raummodell des Systems SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO.

durch den Bikalziumsilikatraum, die in der genannten Tetraederfläche eine erhebliche Ausdehnung hat, bei wachsenden Gehalten an MgO zwar allmählich kleiner wird, aber bis zu MgO-Gehalten von 20% noch existiert und sich immer teilweise in dem Gebiet befindet, das den Zusammensetzungen der basischen Hochofenschlacken entspricht. Je höher der Kalkgehalt einer Schlacke ist, desto tiefer liegt sie im Bikalziumsilikatgebiet und desto größer ist die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls. Mit steigendem Magnesiagehalt nimmt die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls einer Schlacke ab, die Möglichkeit besteht aber bis zu Gehalten von etwa 20%. Erniedrigt sich der Kalkgehalt zu Gunsten der Kieselsäure, so gelangt man schnell aus dem Zerfallsgebiet heraus, kieselsäurereichere Schlacken bleiben auch erfahrungsgemäß beständig.

Es ist hiermit noch nicht gesagt, daß jede Schlacke, bei der Bikalziumsilikat primär zur Kristallisation gelangt, zerfallen muß. Je nach der ausgeschiedenen Menge des letzteren wird die es umgebende Hülle der anderen Minerale (Melilithe) bei der Umwandlung in die γ-Modifikation zersprengt werden oder nicht. Ist die Menge sehr gering, so wird die Sprengwirkung sehr klein und die Schlacke möglicherweise beständig bleiben. Weiterhin ist der Zerfall meistens davon abhängig, in welchem Maße die Abkühlungszeit einer Schlacke genügt hat, den endgültigen Gleichgewichtszustand herbeizuführen. Die Schlacke F (Zahlentafel 1) entstammte beispielsweise einem Block von etwa 3 m^3 Inhalt, dessen äußere Schale von ungefähr 0,3 m Dicke beständig geblieben war, während das Innere infolge langsamerer Abkühlung zerfallen war.

Es ist somit immer mit der Möglichkeit des Ausscheidens von Bikalziumsilikat auch in magnesiareichen Schlacken zu rechnen. Dies kommt auch in den Rechnungsergebnissen von McCaffery und seinen Mitarbeitern zum Ausdruck.

Daß der Zerfall der magnesiareichen oberschlesischen Schlacken ebenfalls durch Bikalziumsilikat erfolgt, kann man schon daraus sehen, daß die typischen Gefügeveränderungen, die Endell bei seinen mikroskopischen Untersuchungen festgestellt hat, und die später auf die Anwesenheit von Kalksilikat zurückgeführt wurden, von ihm ebenfalls bei oberschlesischen Schlacken beobachtet wurden.[14])

Da es fernerhin auffällig ist, daß der Zerfall der oberschlesischen Schlackenblöcke ebenfalls meist nur im Inneren erfolgt, während die äußere Schale beständig bleibt, wurde versucht, die Abkühlungsgeschwindigkeit zu ermitteln, die nötig ist, um den Zerfall herbeizuführen. Es wurden Proben von etwa 50 g einer zerfallenen rheinisch-westfälischen und einer oberschlesischen Schlacke eingeschmolzen und mit verschiedenen Geschwindigkeiten abgekühlt. Hierzu wurden die Schlacken F, die im ultravioletten Licht die typischen Fluoreszenzerscheinungen zeigte, und eine oberschlesische Schlacke verwendet, die schon einige Zeit auf der Halde gelegen hatte und ebenso wie F aus dem zerrieselten Inneren eines Blockes stammte. Sie war in der von Guttmann als typisch für Eisenzerfall angegebenen Weise zerfallen[15]), zeigte keinerlei Fluoreszenz und hatte folgende chemische Zusammensetzung:

SiO_2	31,10%
Al_2O_3	10,16%
CaO	35,13%
MgO	14,26%
Fe	2,70%
Mn	2,70%
S	1,99%.

[14]) Endell: St. u. E. 40 (1920), S. 213/22, Tafel 10.

[15]) Krusten- oder schalenförmiges Abblättern der Stücke, vergl. St. u. E. 47 (1927), S. 1047.

2. Versuchsanordnung. Die Proben wurden in zylindrischen Kohletiegeln von 25 mm äußerem ∅ und 120 mm Länge in einem Silitstabofen eingeschmolzen. Sobald sie vollständig flüssig waren, wurde der Heizstrom selbständig durch Einschaltung von Widerstandsdraht fortlaufend vermindert. Es geschah dies folgendermaßen (vgl. Abb. 9):

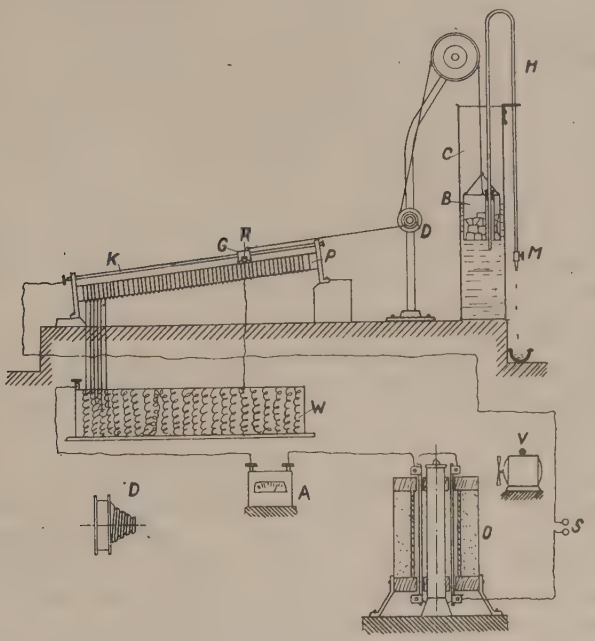

Abb. 9. Versuchsofen mit selbsttätiger Abkühlungsvorrichtung.

Der Strom kam von der Stromquelle S und ging durch den Ofen O und das Amperemeter A in den Widerstand W. Dieser bestand aus einem Stück Widerstandsdraht von etwa 25 m Länge, das durch Freileiterklemmen in 65 Abschnitte unterteilt war. Diese Klemmen waren durch Kupferdrähte (in der Abbildung nur zum Teil angedeutet) mit 64 Kontakten verbunden, die aus Messingschellen bestanden und voneinander isoliert auf einem Porzellanrohr P aufgeschoben waren. Die Stromableitung erfolgte durch eine bewegliche Rolle R, die durch ihr Gewicht sowohl auf den Messingschellen als auch an dem Gleitkontakt G ruhte. Dieser konnte auf der Kontaktstange K gleiten, die den Strom zur Stromquelle S zurückführte. Je nach der Stellung des Gleitkontaktes war somit mehr oder weniger Widerstandsdraht in den Stromkreis eingeschaltet. Das Porzellanrohr P war leicht geneigt, damit die Rolle R in jeder Stellung einen guten Kontakt mit G hatte.

Zur Abkühlung des Ofens mußte der Gleitkontakt G demnach nach oben bewegt werden. Als Antriebskraft diente das Gewicht

des Schwimmers B. Dieser bestand aus einem zylindrischen Blechgefäß, das mit Bleistücken beschwert war und durch Senken des Wasserstandes in dem Standgefäß C die Rolle D in Umdrehung versetzte. Zu diesem Zwecke wurde die Schnur, an der der Schwimmer hing, in einigen Windungen um D herumgelegt; beim Senken des Schwimmers wickelte sie sich wieder ab. Durch eine zweite Schnur, die sich dabei spiralförmig auf die konisch ausgebildete Rolle aufwickelte und die an dem Gleitkontakt G befestigt war, wurde dieser bei gleichförmiger Umdrehung von D zuerst schneller, dann allmählich langsamer über die Kontakte gezogen. Die Abkühlung einer Probe im Ofen entsprach somit annähernd den Verhältnissen bei der Abkühlung eines sich selbst überlassenen heißen Körpers, deren Verlauf einer logarithmischen Kurve folgt.

Der Schwimmer B trug einen durch ihn hindurchgehenden Heber H, um die Ausflußgeschwindigkeit des Wassers unabhängig von der Standhöhe in C zu machen. Mittels des Hahnes M konnte jede beliebige Ausflußgeschwindigkeit eingestellt und die Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens genau geregelt werden.

Um ein Erwärmen der Stromanschlüsse an den oberen Enden der Heizstäbe zu verhindern, wurden diese durch einen kleinen Ventilator V gekühlt. Bei völlig eingeschaltetem Widerstand hatte der Ofen eine Temperatur von 300° C.

3. Versuche und Ergebnisse. Es gelang nicht, die eingeschmolzenen Proben beider Schlacken selbst bei Abkühlungszeiten von 150 Stunden bis auf 300° C zum Zerfall zu bringen. Sämtliche Reguli blieben fest, die von Schlacke F zeigten keinerlei Fluoreszenz im ultravioletten Licht. Es geht hieraus hervor, daß schon durch die geringfügigen Veränderungen in der Mineralzusammensetzung, die beim Umschmelzen unvermeidlich sind, die Bedingungen für die Entstehung von soviel Bikalziumsilikat nicht mehr gegeben sein brauchen, wie zum Zerrieseln erforderlich ist.

Da bei diesen Versuchen beobachtet wurde, daß die gelb fluoreszierenden Teilchen von Schlacke F beim Erhitzen ihre Leuchtkraft verloren, wurden kleine Stücke von ihr in einem kleinen elektrischen Ofen, der eine seitliche Oeffnung zum Beobachten hatte, und der unter der Lichtquelle einer Analysenquarzlampe[16]) aufgestellt wurde, im ultravioletten Licht erhitzt und folgendes festgestellt[17]):

1. Die Fluoreszenzerscheinung hört bei 550 bis 600° infolge Eigenstrahlung der Proben auf, beim Abkühlen wird sie wieder sichtbar.

2. Je höher die Proben erhitzt werden, desto schwächer fluoreszieren sie nach dem Erkalten. Proben, die eine Stunde bei 800° C erhitzt sind, verlieren dadurch jegliche Fluoreszenz und weisen nach

[16]) Diese sowie der Silitstabofen waren aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft beschafft.

[17]) Aehnliche Ergebnisse veröffentlichten F. Hartmann und A. Lange, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 3 (1930), S. 615, Gruppe A, Nr. 61, nach Abschluß der vorliegenden Arbeit.

dem Erkalten bei der Betrachtung im ultravioletten Licht die gleichförmig violette Färbung einer beständigen Schlacke auf.

Eine Erklärung für dieses Verhalten läßt sich bei den geringen Kenntnissen über die Ursache von Fluoreszenzerscheinungen schwer geben. Es ist nicht unmöglich, daß durch das Erhitzen die Auslösung irgendwelcher labiler Spannungszustände erfolgt ist, die man für das Auftreten von Lumineszenz verantwortlich macht. Es können beispielsweise noch nicht umgewandelte Reste der β-Bikalziumsilikat-Modifikation in den stabilen γ-Zustand gebracht worden sein.

Es wurden nun einige Schmelzreihen von synthetischen Schlacken hergestellt, um unter anschließender Beobachtung der Schmelzprodukte im ultravioletten Licht festzustellen, in welchem Falle Zerrieselung und Fluoreszenz der Proben eintritt. Hierbei wurden außer magnesiareichen Schlackenschmelzen auch solche berücksichtigt, die höhere Gehalte an den anderen Schlackenkomponenten hatten, um für die Beurteilung des Zerrieselungsvorganges Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen.

Bei der Beurteilung von Schmelzen, die aus reinen Ausgangsstoffen hergestellt sind, muß man berücksichtigen, daß die Mineralbildung nur dann dem endgültigen Gleichgewichtszustand entspricht, wenn die hierzu nötige Zeit zur Verfügung gestanden hat. Nach W. Dyckerhoff[18]) bildet sich beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk und Kieselsäure zunächst Bikalziumsilikat, erst bei weiterem Erhitzen stellt sich das Gleichgewicht gemäß dem molekularen Verhältnis der Komponenten zueinander ein.

Es wurden daher die Schmelzen zum Teil längere Zeit flüssig gehalten, bzw. überhitzt, um dann verschieden schnell abgekühlt zu werden. Die Abkühlungszeit wurde jedesmal verlängert, bis Zerrieselung eintrat, oder nicht mehr zu erwarten war. Als Ausgangsschmelze diente eine synthetische Thomasroheisenschlacke von einer Zusammensetzung, die nach Endell[19]) nach dem Erkalten zur Hälfte zerrieselt war.

Es wurden im Kohletiegel mehrere Schmelzreihen hergestellt, indem jeweils der Gehalt einer Komponente auf Kosten aller anderen erhöht wurde. Die chemische Zusammensetzung der Schmelzerzeugnisse entsprach im wesentlichen dem eingewogenen Verhältnis, nur bei höheren Gehalten an Eisenoxyd bewirkte die durch den Tiegelbaustoff hervorgerufene reduzierende Atmosphäre die Entstehung von metallischem Eisen. Aus diesem Grunde konnten die eisenoxydreichen Schmelzen nicht längere Zeit flüssig gehalten werden, da die Reduktion bedeutenden Umfang annahm.

Die Abkühlungszeiten der Schmelzen bis auf 300° wurden in Stunden festgestellt, und zwar wurde jeweils eine Schmelze flüssig aus dem Ofen genommen und an der Luft erkalten gelassen (Abkühlungszeit 0,1 Stunde), eine andere nach Abschalten des Heiz-

[18]) W. Dyckerhoff: Ueber den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure, Tonerde. — (Leopold Voß, Leipzig, 1925).

[19]) a.a.O., S. 259 (Schmelze A_3Mn).

stromes im Ofen zur Abkühlung gebracht (Abkühlungszeit 2 Stunden) und eine dritte mit Hilfe des selbsttätigen Widerstandes in 33 Stunden abgekühlt. Sowie die Proben auf 300° abgekühlt waren, wurden die Tiegel zerschlagen und der Zerrieselungsvorgang beobachtet, der in jedem Falle erst eintrat, wenn die Proben fast völlig erkaltet waren (bei etwa 100°). Darauf erfolgte die Betrachtung im ultravioletten Licht.

Die Ergebnisse der Schmelzversuche sind in den Zahlentafeln 3 bis 6 dargestellt, die angegebenen Temperaturen sind nicht genau die der Schmelzen, sondern infolge der Schwierigkeit, die Schlackentemperaturen unmittelbar zu messen, die Ofentemperaturen.

4. Besprechung der Versuchsergebnisse. Die angegebenen Farbbezeichnungen beziehen sich auf die Beobachtung im ultravioletten Licht. Es ist zunächst auffällig, daß keine der 61 Schmelzproben die für den Zerfall typischen Fluoreszenzerscheinungen zeigte, obgleich die meisten davon zerrieselt waren. Fast alle waren violett in verschiedenen Abstufungen, teils heller, teils dunkler, die übrigen waren karminrot, und zwar jedesmal dann, wenn die Schmelze glasig erstarrt war. Auch Schmelzen, die noch glühend unter die Quarzlampe gebracht waren und deren Zerrieselung im ultravioletten Licht beobachtet wurde, blieben während des ganzen Vorganges gleichmäßig violett. Irgendwelche charakteristischen Farbumwandlungen, wie sie Grün und Kunze[20]) bei reinem Bikalziumsilikat beobachtet hatten, konnten nicht festgestellt werden. Das Fehlen jeglicher Fluoreszenzerscheinungen könnte vielleicht damit erklärt werden, daß die Proben meistens zu sehr feinem Pulver zerrieselt waren. Wenn z. B. Stücke von Schlacke F, die gelbleuchtende Punkte und Flächen auf violettem Grunde zeigten, im Achatmörser fein gepulvert wurden, konnte man ebenfalls im ultravioletten Licht nur eine gleichmäßig violette Färbung wahrnehmen, die um so gleichmäßiger wurde, je feiner das Pulver war. Infolge der feinen und gleichmäßigen Verteilung war die gelbleuchtende Masse nicht mehr zu unterscheiden. Andererseits waren manche Proben nicht nur zu Pulver zerrieselt, sondern bestanden noch aus feineren oder gröberen Stücken, die keinerlei typische Lichterscheinungen zeigten. Hier kann man nur annehmen, daß die γ-Form des unzweifelhaft vorhandenen Bikalziumsilikates in reinem und stabilem Zustand vorlag und deswegen nicht fluoreszierte. Es ergibt sich somit die Folgerung, daß die Analysenquarzlampe nicht in jedem Falle die Anwesenheit von γ-Bikalziumsilikat anzeigt und dementsprechend der Zerfall einer Schlacke auch ohne typische Fluoreszenz-Erscheinungen durch Bikalziumsilikat hervorgerufen sein kann. Diese Tatsache beeinträchtigt allerdings keineswegs die praktische Brauchbarkeit der Analysenmethode mit Hilfe der Quarzlampe, da in den meisten Fällen zerfallsverdächtige Schlacken fluoreszieren, zum mindesten aber bei Wasserlagerung zerfallen.

[20]) Zement 15 (1926), Heft 37.

In der Art und Geschwindigkeit des Zerrieselungsvorganges ließen sich deutliche Unterschiede feststellen. Manche Proben zerrieselten in wenigen Minuten mit einer Heftigkeit, daß die ganze Masse dabei in Bewegung geriet. Andere blieben stundenlang fest, dann erst setzte das Zerrieseln allmählich ein und war wiederum erst nach vielen Stunden beendet, indem sich die ganze Probe in Pulver verwandelt hatte. Zwischen diesen beiden Grenzfällen gab es vielerlei Uebergänge.

Es seien nun die einzelnen Schmelzen der Reihe nach besprochen: Aus Zahlentafel 3 wird ersichtlich, daß steigender SiO_2-Gehalt erwartungsgemäß zur Beständigkeit führt; längeres Flüssighalten der Schmelzen begünstigte die Auflösung von Bikalziumsilikatkeimen in der Schmelze, die sich beim Erhitzen der reinen Ausgangsstoffe primär gebildet hatten. Deswegen verlief die Zerrieselung der Schmelze 1b nicht mehr so schnell, wie die von 1a. Bei Probe 2a genügte die Abkühlungszeit nicht, um die Zerrieselung herbeizuführen, während dies bei 2c der Fall war; 2b blieb wegen glasiger Erstarrung beständig. Bei den Schmelzen 3 ließ sich auch bei längerer Abkühlungszeit kein Zerfall mehr erzielen.

Auffällig ist das Verhalten der Proben mit steigendem Fe_2O_3-, MnO- und $Fe_2O_3 + MnO$-Gehalt (Zahlentafel 4). Alle diese Schmelzen zerrieselten außerordentlich heftig. Im Gegensatz zu den Angaben von Endell konnte kein zerfallsverhindernder Einfluß von steigendem MnO- oder $MnO + Fe_2O_3$-Gehalt festgestellt werden. Da aber infolge der Reduktionseinflüsse des Tiegelmaterials die Schmelzen nicht längere Zeit flüssig gehalten werden konnten, ist es nicht ausgeschlossen, daß das primär gebildete Bikalziumsilikat noch vorhanden und die Gleichgewichtseinstellung entsprechend dem Verhältnis der Komponenten noch nicht erfolgt war. Es ist aus den Unterschieden im Verhalten der überhitzten zu den nicht überhitzten Proben bei allen Schmelzversuchen zu schließen, daß die Gleichgewichtseinstellung auch bei vollständig flüssigen Gemischen erhebliche Zeit erfordert.

Bei steigendem MgO-Gehalt (Zahlentafel 5) blieben die Proben anfänglich fest, zerrieselten dann aber langsam im Verlaufe vieler Stunden. Hierbei konnte häufig festgestellt werden (s. Schmelze 17, 18b, 19b, 20b und 20c), daß der Zerrieselungsvorgang von außen nach dem Innern der Proben fortschritt, und zwar blätterten die äußeren Hüllen der meist in einige Stücke zersprungenen Proben schalenförmig immer weiter ab, bis zum Schluß kleine Körner übrig blieben, die aber so morsch waren, daß man sie leicht mit einem Glasstab zerdrücken konnte. Der Vorgang erfolgte also im Laboratorium im kleineren Maßstab genau so, wie ihn Guttmann als typisch für Eisenzerfall angegeben hat. In diesem Falle ist es ausgeschlossen, daß bei dem geringen Eisengehalt der Schmelzen das Zerrieseln durch irgendwelche Oxydationsvorgänge des Eisens erfolgt sein konnte. Durch steigenden MgO-Gehalt entfernt sich die Zusammensetzung der Schlacken aus dem Gebiet der primären Aus-

scheidung von Bikalziumsilikat, von dem nur sehr wenig auskristallisiert. Bei der β-γ-Umwandlung ist dieses nicht sofort in der Lage, die ganze Masse zu zersprengen, sondern die Druckspannungen lösen sich erst allmählich aus, und zwar zunächst da, wo dies am leichtesten ist, nämlich an der Oberfläche der Proben. Sowie dort eine Schicht von einer Stärke, die den jeweilig auftretenden Spannungen entspricht, abgelöst ist, setzt sich der Vorgang nach dem Inneren zu fort.

Es wird nunmehr auch erklärlich, daß bei der Wasserlagerung der Schlacken, wie sie Guttmann zur Untersuchung auf Eisenzerfall vorschreibt, durch die allmähliche Durchdringung der Außenhaut der Stücke mit Wasser der Zerrieselungsvorgang erleichtert und somit beschleunigt wird.

Wie Zahlentafel 6 zeigt, nahm erwartungsgemäß die Beständigkeit mit steigendem Al_2O_3-Gehalt zu. Die nicht überhitzten Schmelzen zerrieselten, da die zur Gleichgewichtseinstellung nötige Zeit noch nicht gegeben war. Die Schmelzen 22e und f wurden so langsam abgekühlt, daß das primär gebildete Bikalziumsilikat aufgelöst wurde und sie dadurch beständig blieben.

Als Folgerung für den praktischen Betrieb ergibt sich, daß zur Erzielung einer beständigen Stückschlacke deren Zusammensetzung so festgelegt werden muß, daß sie im Mehrstoffsystem möglichst von dem Gebiet der primären Kristallisation von Bikalziumsilikat entfernt bleibt. Dies wird am sichersten durch höheren Kieselsäuregehalt erreicht, in zweiter Linie durch höheren Tonerdegehalt. Da aber manche Schlacken mit Rücksicht auf bestimmte Eigenschaften des primären Erzeugnisses, des Roheisens, stark basischen Charakter haben müssen, erscheint es vorteilhafter, an Stelle von Kalk den Magnesiagehalt zu erhöhen.

5. Zusammenfassung.

Verschiedene Parallelen zwischen dem Zerfall von Schlacken, die bei der Quarzlampenprüfung fluoreszieren und demgemäß durch Bikalziumsilikat zerfallen, und von nicht fluoreszierenden oberschlesischen Hochofenschlacken lassen vermuten, daß trotz des Fehlens dieser Farbreaktion auch hier der Zerfall durch Bikalziumsilikat erfolgen kann. An Hand des Vierstoffschaubildes der Hochofenschlacken wurde theoretisch diese Möglichkeit bei magnesiareicheren Schlacken errötert und durch künstliche Schlackenschmelzen nachzuweisen versucht.

Zahlentafel 3. Zusammenstellung der synthetischen Schlackenschmelzen.
Ausgangszusammensetzung mit steigendem SiO_2-Gehalt.

Zusammensetzung	Ausgang	1.	2.	3.
SiO_2	34,7	38,0	40,7	43,4
Al_2O_3	12,1	11,5	11,0	10,5
MnO	3,4	3,2	3,1	3,0
CaO	45,3	43,0	41,0	39,2
MgO	3,5	3,3	3,2	3,0
Na_2SO_4	0,5	0,5	0,5	0,4
Fe_2O_3	0,5	0,5	0,5	0,5

Abkühlungszeit bis 300° (h)	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund
0,1	1250°	a) Innerhalb 10 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1280°	a) Innerhalb 10 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett mit rötlichen Punkten.	1310°	a) Probe beständig. Zerrieselungsverdächtig. Violett.	1320°	a) Dunkel-glasig, fest. Rötlich-violett.
			1 h überh. 1300° — 1410°	b) Nach 5 h fast vollständig zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett, teilw. rötlich.	1 h überh. 1300° — 1370°	b) Vollständig fest, glasig. Rötlich.	1 h überh. 1315° — 1410°	b) Dunkel-glasig, fest. Rötlich-violett.
2	1250°	b) Innerhalb 10 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Violett.			1275°	c) Nach 24 h vollständ. zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1250°	c) Grau-kristallin, fest. Dunkelviolett.
33	1250°	c) Innerhalb 10 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.					1250°	d) Grau-kristallin, fest. Dunkelviolett.

Zahlentafel 4. Zusammenstellung der synthetischen Schlackenschmelzen (Fortsetzung).

Schmelzreihe mit steigendem MnO-Gehalt.

Zusammensetzung	7.	8.	9.	10.
SiO_2	33,8	31,8	29,3	27,2
Al_2O_3	11,9	11,1	10,3	9,6
MnO	5,5	11,2	18,0	23,9
CaO	44,3	41,6	38,4	35,6
MgO	3,5	3,3	3,0	2,8
Na_2SO_4	0,5	0,5	0,5	0,5
Fe_2O_3	0,5	0,5	0,5	0,4

Abkühlungszeit bis 300° (h)	Temperatur °C	Befund:	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund
0,1	1250°	Innerhalb 5 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Violett.	1250°	Innerhalb 5 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1300°	Innerhalb 5 Min. vollst. zu grünlich-grauem Pulver zerrieselt. Violett.	1300°	Innerhalb 5 Min. vollst. zu grünlich-grauem Pulver zerrieselt. Violett.

Schmelzreihe mit steigendem Fe_2O_3- u. (Fe_2O_3 + MnO)-Gehalt.

Zusammensetzung	11.	12.	13.	14.	15.
SiO_2	34,4	32,9	32,0	28,8	26,4
Al_2O_3	12,0	11,5	11,4	10,1	9,2
MnO	3,4	3,2	3,1	8,4	12,3
CaO	45,0	43,0	41,8	37,6	34,3
MgO	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7
Na_2SO_4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
Fe_2O_3	1,2	5,6	8,0	11,8	14,7

Abkühlungszeit bis 300° (h)	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund
0,1	1250°	a) Innerh. 10 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Violett.	1280°	Innerh. 10 Min. vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Violett.	1290°	Innerh. 10 Min. vollst. zu dunkelgrauem Pulver zerrieselt. Dunkelviolett.	1200°	Innerh. 10 Min. vollst. zu schwarz-grauem Pulver zerrieselt. Dunkelviolett.	1200°	a) Innerh 10 Min. vollst. zu schwarz-grauem Pulver zerrieselt. Dunkelviolett.
2	1250°	b) Innerh. 10 Min. vollst. zu schwarz-grauem Pulver zerrieselt. Dunkelviolett.							1200°	b) Innerh. weniger Min. vollst. zu schwarzgrauem P. zerrieselt. Dunkelviolett.

Zahlentafel 5. Zusammenstellung der synthetischen Schlackenschmelzen (Fortsetzung).
Schmelzreihe mit steigendem MgO-Gehalt.

Zusammensetzung	16.	17.	18.	19.	20.
SiO_2	33,6	32,8	31,9	31,0	29,1
Al_2O_3	11,8	11,3	11,2	10,9	10,2
MnO	3,3	3,3	3,2	3,1	2,9
CaO	44,0	42,9	41,6	40,5	38,0
MgO	6,3	8,5	11,1	13,5	19,0
Na_2SO_4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Fe_2O_3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4

Abkühlungszeit bis 300° (h)	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund
	1320°	Innerhalb 5 Min. vollst. zu hellgrauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1330°	Nach einigen h zerrieselt. Hellgraues Pulver. Schalenförmiges Abblättern. Hellviolett.	1330°	a) Grünlich-glasig, halb fest, halb zerfallen. Teilw. graues Pulver. Hellviolett.	1350°	a) Fest. Grünlich-glasig. Dunkelviolett.	1395°	a) Fest. Grünlich-glasig. Dunkelviolett.
0,1					1 h überh. 1340°—1440°	b) Nach 24 h zu grünlich-grauem Pulv. zerrieselt. Schalenförmiges Abblättern. Hellviolett.	1 h überh. 1360° 1430°	b) Nach 24 h zu grünlich-grauem Pulv. zerrieselt. Schalenförmiges Abblättern. Hellviolett.	1 h überh. 1390°—1420°	b) Nach 24 h zu grünlich-grauem Pulv. zerrieselt. Schalenförmiges Abblättern. Hellviolett.
					1380°	c) Nach 24 h zerrieselt, graues Pulver und kleine Stücke. Hellviolett, teilweise rötlich.	1360°	c) Fest. Kristallin hellgrau. Dunkelviolett.	1400°	c) Nach einigen h zu gr. Pulver zerries. Schalenförmig. Abblättern. Violett mit rötlichen Flecken.
2					1 h überh. 1340°—1440°	d) Innerh. 10 Min. vollständig zu grünlichgrauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1 h überh. 1350°—1425°	d) Nach einigen h vollständig zu grauem Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1 h überh. 1400°—1470°	d) Nach 24 h vollst. zu grauem Pulver zerrieselt. Violett, teilweise rötlich.
33							1325°	e) Zur Hälfte fein zerrieselt, zur Hälfte gröbere Stücke. Violett.		

Zahlentafel 6. Zusammenstellung der synthetischen Schlackenschmelzen (Fortsetzung).
Schmelzreihe mit steigendem Al_2O_3-Gehalt.

Zusammensetzung	21.		22.		23.		24.		25.	
SiO_2	33,3		32,0		30,6		29,3		28,1	
Al_2O_3	15,6		18,7		22,3		25,7		28,7	
MnO	3,2		3,2		3,0		2,9		2,8	
CaO	43,5		41,8		40,0		38,3		36,7	
MgO	3,4		3,3		3,1		3,0		2,9	
Na_2SO_4	0,5		0,5		0,5		0,4		0,4	
Fe_2O_3	0,5		0,5		0,5		0,4		0,4	
Abkühlungszeit bis 300° (h)	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund	Temperatur °C	Befund
0,1	1350°	a) 1/3 zerrieselt. Grobe Körner und graues Pulver. Violett.	1350°	a) Grau. Nach 24 h in grobe Stücke u. wenig Pulver zerrieselt. Violett.	1360°	a) Grünlich-grau, fest, Zerrieselungsandeutungen. Dunkelviolett.	1370°	a) Nach 1 h Zerf. Beginn. In grobe und kleine Körner zerfallen. Dunkelviolett.	1380°	a) Grünlich-grau, fest. Dunkelviolett.
			1 h überh. 1350°—1445°	b) Durchsichtig-glasig, fest. Rötlich.	1 h überh. 1360°—1445°	b) Grünlich, teilw. glasig, fest. Dunkelviolett, glasiges rötlich.	1 h überh. 1360°—1450°	b) Grünlich-glasig, fest. Dunkelviolett.	1 h überh. 1370°—1470°	b) Grünlich-glasig, teilw. durchscheinend, fest. Dunkelviolett, glasiges rötlich.
2	1350°	b) Nach 24 h vollst. in graues Pulver zerrieselt. Schalenförmiges Abblättern. Violett.	1350°	c) Nach 24 h vollst. in graues Pulver zerrieselt. Hellviolett.	1360°	c) Nach 24 h vollst. zerrieselt. Graues Pulver und Körner. Violett.			1370°	c) Grau, kristallin, fest. Dunkelviolett.
			1 h überh. 1385°—1445°	d) Fest. Grünlich-grau. Zerrieselungsandeutungen. Dunkelviolett.					1 h überh. 1380°—1460°	d) Grau, kristallin, fest. Dunkelviolett.
33			1350°	e) Kristallin, fest, grünlich-grau. Dunkelviolett.						
70			1350°	f) Kristallin, fest, grünlich-grau. Dunkelviolett.						

LEBENSLAUF

Ich, Hans Rathke, wurde am 8. Januar 1901 als Sohn des Verlagsbuchhändlers Wilhelm Rathke zu Magdeburg geboren. Ich besuchte das Pädagogium zum Kloster Unser Lieben Frauen in Magdeburg, welches ich Ostern 1921 mit dem Reifezeugnis verließ. Darauf praktizierte ich ein Jahr und studierte von Ostern 1922 an Eisenhüttenkunde an der Bergakademie in Freiberg und nach abgelegtem Vorexamen an der Technischen Hochschule Breslau bis zum Diplomexamen im Februar 1927.

Seit dieser Zeit bin ich planmäßiger Assistent am Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau.